

明細書

疲労強度または冷間加工性に優れた高清浄度鋼の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、冷間加工性や疲労特性に優れた高清浄度鋼を製造する方法に関するものであり、好ましくは高張力鋼線、極細鋼線、高強度ばね(特に弁ばね)などとしたときに極めて有用な高清浄度鋼を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 冷間加工により0.1～0.5mmに伸線される極細鋼線や高い疲労強度が要求されるばね用鋼材では、鋼材中に存在する硬質の非金属介在物を極力低減することが必要である。これら非金属介在物は、伸線中の断線原因となり、また疲労強度を低下させる原因となるためである。こうした観点から上記のような用途に使用される鋼材には、非金属介在物を極力低減した高清浄度鋼が用いられる。

[0003] 近年、排ガス低減や燃費改善を目的として自動車の軽量化や高出力化の要望が高まっており、エンジンやサスペンション等に用いられる弁ばねや懸架ばねは、高応力設計が志向されている。そのためばね鋼は、高強度化および細径化していく方向にあり、負荷応力が益々増大する。従って、耐疲労特性や耐へたり性においても一段と優れた高性能のばね鋼が求められており、特に弁ばねは最も高い疲労強度が要求されている。

[0004] 一方、タイヤコードに代表される極細鋼線についても、タイヤの軽量化を目的として高強度化が進んでおり、最近では4000MPa級の強度を有するスチールコードが使用されるに至っている。しかし極細鋼線を高強度化するほど、冷間加工時(伸線時)に断線しやすくなるため、一層の冷間加工性が要求されている。

[0005] 上述したように、これらばね鋼や極細鋼線は素材が高強度化するにつれて非金属介在物に起因する疲労折損や断線が生じやすくなり、その主たる原因である非金属介在物の低減および小型化の要求は一段と厳しくなっている。

[0006] 硬質の非金属介在物の低減や小型化については、これまでに多くの技術が提案されており、例えば、社団法人日本鉄鋼協会編集「第126・127回西山記念技術講座

」、社団法人日本鉄鋼協会出版、昭和63年11月14日、第145～165頁(先行技術1)には、ばね鋼では介在物を融点が1400～1500℃以下のCaO-Al₂O₃-SiO₂系に制御すると疲労破壊の起点とならないこと、またタイヤコードではAl₂O₃等の非延性介在物を低減すればよいことなどが開示されている。また、特公平6-74484号公報(先行技術2)および特公平6-74485号公報(先行技術3)には、介在物の平均組成をSiO₂:20～60%、MnO:10～80%、CaO:50%以下、MgO:15%以下とすれば(特公平6-74484号公報)、または介在物の平均組成をSiO₂:35～75%、Al₂O₃:30%以下、CaO:50%以下、MgO:25%以下とすれば(特公平6-74485号公報)、冷間加工時または伸線時に介在物が碎かれ分散するため、無害化できることが記載されている。しかしながら、近年の要求特性の向上を鑑みると、さらなる高性能化が求められる。

[0007] なお、特開平1-319623号公報(先行技術4)では、Si系脱酸剤とアルカリ金属化合物の混合物を溶鋼中に加えて、アルカリ金属を含む組成に脱酸生成物をコントロールしながら清浄鋼を製造している。これらアルカリ金属はAl₂O₃系やSiO₂系の硬質の非金属介在物の融点を下げるために使用されており、その結果、該非金属介在物を熱間圧延中に糸のように細長く引き延ばすことができ、伸線性や耐疲労特性に無害な形態にしている。なお前記アルカリ金属としては、例えばNaやLiなどが使用されているが、NaとLiは同効元素であるとされている。またアルカリ金属は溶鋼中にそのまま添加しても歩留まりが悪いため、脱酸剤と共に添加することを推奨しており、例えば転炉から取鍋へ出鋼した後の溶鋼処理(LF)工程初期にLiをLiFの形態で珪酸ナトリウムと共に攪拌用Ar気泡が上昇してくる位置に添加している。

[0008] また特開平2-15111号公報(先行技術5)でも、介在物の融点を低下して熱間圧延時に介在物を変形させることを目的に、アルカリ金属を溶鋼中に添加している。該アルカリ金属としては、Li、Na、Kなどが使用されているが、これらは同効元素であるとされている。またアルカリ金属は溶鋼中に溶解しないため、Siで希釈して使用することを推奨しており、具体的にはLiを12%以下の範囲で含むSi合金を脱酸剤として添加している。

[0009] 特開2002-167647号公報(先行技術6)にも延性のある介在物とするために、Si

O_2 が主体の介在物においてアルカリ金属の酸化物を含有させている。なおこの文献において介在物の延性向上は、上記文献3～4に記載されているような融点低下ではなく、アルカリ金属による介在物と溶鉄との界面エネルギーの低下によるものであると説明されているが、いずれにせよアルカリ金属であるNa、K、Liは等価であると説明されている。しかもアルカリ金属は、スラグ添加で最大で10%（スラグ中濃度）程度も添加されている。なお実際にはNaだけが使用されている。

[0010] 特開2002-194497号公報（先行技術7）では、Si脱酸する際に、アルカリ金属酸化物を利用することを提案している。この文献においてアルカリ金属酸化物を利用するのは、取鍋スラグ中の SiO_2 活量を充分に低い状態にすることができる、その結果、溶鋼中の全酸素濃度を低下させることができるとしている。なおこの文献においても、アルカリ金属酸化物としては、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などが挙げられているが、これらは同効元素として記載されている。この文献は前記特許文献5とは異なって実際にLiを添加しているが、具体的には Li_2O を炭酸塩の状態でスラグに配合しており、Liの場合の濃度（スラグ中）は最大で8%程度まで達している。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、冷間加工性や疲労特性がさらに改善された高清浄度鋼の製造方法およびそれにより製造される高清浄度鋼を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を解決するために銳意研究を重ねた結果、Liには、他のアルカリ金属（Na、Kなど）にはない特異な作用効果があることを発見した。すなわちLiは介在物の融点を低下させる点ではNaやKと同様であるが、Liだけが複合酸化物系介在物（例えば、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MnO-MgO$ 系複合酸化物など）を著しく変質させることができること、そして前記Liに特有の効果は、鋼中へのLiの添加方法を工夫することにより顕著となって、冷間加工性や疲労強度が著しく改善されることを見出した。

[0013] より具体的には、溶鋼へLiを添加するに当たり、従来とは異なるLi含有物を使用す

ることでLiが効率良く溶鋼中に含有され、また前記複合酸化物系介在物の変質を効果的に進め得ることを見出したものである。

[0014] 従来、上記先行技術1ー3に開示されているような発明(CaO-Al₂O₃-SiO₂系介在物の融点が1400ー1500℃以下となる領域に介在物組成を制御する発明など)では介在物はある程度小型化されるものの、Liによる結晶化促進効果を利用していないために、小型化は不十分となっている。しかも、これらの技術では、介在物組成を直接制御することを目的としている。介在物組成を直接制御するためには、スラグ精錬中に、無害なトップスラグを巻き込ませ、巻き込まれたスラグと溶鋼中の有害な脱酸生成物(特にSiO₂やAl₂O₃)を合体、反応させ、無害化することが重要となる。この操作によってTotal-Oはさほど低下しないが、熱力学的に溶存酸素は下がり、その結果、凝固時に生成するSiO₂系の有害な脱酸生成物が生成しにくくなる。ところが、このようにして介在物組成を直接制御(すなわちスラグ反応を利用)する場合には、溶鋼やスラグを強攪拌する必要があるため、耐火物由来の介在物が混入しやすくなっている。

[0015] また先行技術4ー7ではLiについて言及しているものの、これら特許文献3ー6でも不十分である。例えば先行技術4では、LiをLiFの形態で珪酸ナトリウムと共に添加しているが、LiFは融点が842℃、沸点が1676℃と製鋼温度に近く、歩留が不十分である。そのためこの先行技術4のように、転炉から取鍋に出鋼した後の溶鋼処理(LF)工程初期に、LiFを攪拌用Ar気泡が上昇してくる位置に添加する必要が生じる。しかしこのようにしても未だ鋼中Li量を十分に確保することが難しく、しかもスラグ中のLi濃度が高くなり過ぎてしまう。実際に本件発明者らが確認したところ、スラグ中のLiF濃度は4%もの高濃度になっている。溶鋼処理(LF)初期から高Li濃度のスラグを用いて強攪拌を行うと、耐火物の溶損が激しくなり、耐火物を起源とする外来系介在物が増加しはじめる。さらにはLiが不足して介在物の微細化効果が不十分となる。これらの結果、冷間加工性や疲労特性の向上が不十分となってしまう。

[0016] また先行技術5でもスラグ中のLi濃度が高くなっている。すなわち先行技術5で使用されているSi-Li合金はLi濃度が12%以下であるためLiの歩留まりが低く、このようなSi-Li合金で介在物制御を行うためには、スラグ中のLi濃度を高くする必要があ

る。例えば実施例2では240トンの溶鋼に対してLi濃度2%のLi-Si合金700kg(Li純分14kg相当)を精錬中(スラグ中)に添加しており、実施例3ではLi濃度5%のLi-Si合金(Li純分10kg相当)を精錬中(スラグ中)に添加している。しかしこのようにも未だ鋼中のLi量を十分に確保することが難しく、しかもスラグ中のLi濃度が高くなってしまう。実際に本件発明者らが確認したところ、スラグ中のLi₂O濃度は約1% (実施例2)～1.5% (実施例3)となっていた。スラグ中のLi濃度が約1%程度であっても、先行技術4と同様、スラグの融点や粘性が低下して耐火物の溶損性が高まり、外来介在物が増加しはじめる。しかもLiが不足するために介在物の微細化効果が不十分となる。これらの結果、冷間加工性や疲労特性の向上が不十分となる。

[0017] 特許文献6および7では、スラグ中のLi濃度が最大で8～10%と極めて高くなっている。スラグ中のLi濃度をこれほどまで高くすると、鋼中のLi量はようやく確保できるようになるものの、逆にスラグの融点や粘性が著しく低下し、耐火物の溶損性が著しく高くなる。このようなスラグを溶鋼処理初期から作り、強攪拌すると、耐火物の損傷が激しくなり、Li量を確保したところで、冷間加工性や疲労特性が却って著しく低下する。

[0018] 上述のような各先行技術とは異なり、本発明方法では、溶鋼へ添加するにあたり、Li含有物を、Li含有量が20～40% (質量%、以下同じ)のLi-Si合金および/またはLiCO₃とすることにより、溶鋼中のLi濃度を効果的に高め得ることを見出した。

そして、さらに、前記Li含有物の添加方法は、(a)成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が終了した段階で溶鋼中に添加処理中の後期に添加するか、或いは(b)成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に溶鋼中に添加することにより、耐火物などに由来する酸化物系介在物を制御しながら、鋼中のLi濃度を所定量以上に高め、上述したようなLiの効果が有効に発揮されることを見出すに至った。

また、Li含有物の他に、Ca, Mg, NaおよびKよりなる群から選択される1種以上の元素を含有する物質をさらに溶鋼へ添加することにより、酸化物系介在物の変質にさらに有効であることを見出した。

[0019] すなわち、本発明は、上記知見に基づき完成されたもので、疲労強度または冷間

加工性に優れた高清淨度鋼およびその製造方法にあり、

- (1) Li含有物として、Li含有量が20～40% (質量%、以下同じ) のLi-Si合金および／またはLi₂CO₃を溶鋼に添加する。
- (2) さらに、前記Li含有物の他に、Ca, Mg, NaおよびKよりなる群から選ばれる1種以上の元素を含有する物質を溶鋼に添加する。
- (3) 前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が終了した段階で溶鋼中に添加することにより、鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm (質量基準) であり、且つ長径20 μm以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下になるように制御すること、或いは
- (4) 前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に添加することにある。これにより、鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm (質量基準) に制御される結果、長径20 μm以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下になる。他方、鋼中に存在する酸化物系介在物がCaO:15～55%, SiO₂:20～70%, Al₂O₃:35%以下、MgO:20%以下、Li₂O:0.5～20%を含有するように制御することができる。

[0020] 一方、前記Li含有物の添加箇所としては、取鍋、連続铸造用タンディッシュ(TD)および連続铸造用铸型(MD)の1箇所以上が挙げられ、添加手段としては

- (i) 前記Li含有物を、鉄製ワイヤー内に充填し、溶鋼を攪拌しながら、溶鋼中に添加する、(ii) 前記Li含有物を、不活性ガスをキャリアーガスとして溶鋼中に吹き込むこと、等が挙げられる。

発明の効果

[0021] 本発明方法によれば、Li含有物の種類や添加手段を適切にすることによって、鋼中のtotal-Li量が適切に制御できるので、冷間加工性または疲労特性に優れた高清淨度鋼を効率的に製造することができる。

また、本発明に係る高清淨度鋼は、鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm (質量基準) に制御される結果、長径20 μm以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下になり、冷間加工性及び疲労特性が改善されたものとなる。

また、本発明に係る高清淨度鋼は、鋼中に存在する酸化物系介在物がCaO:15

～55%、 SiO_2 :20～70%、 Al_2O_3 :35%以下、 MgO :20%以下、 Li_2O :0.5～20%となるから、酸化物系介在物は熱延工程でよく延伸し分断されやすい軟質で低融点組成であり、疲労破壊や断線の起点とならないので、疲労特性や冷感加工性が向上する。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]実施例の欄のスチールコード用鋼におけるtotal-Li量と酸化物系介在物個数との関係を示すグラフである。
- [図2]実施例の欄のスチールコード用鋼におけるtotal-Li/Si比と酸化物系介在物個数との関係を示すグラフである。
- [図3]実施例の欄のスチールコード用鋼におけるtotal-Li量と最大介在物サイズとの関係を示すグラフである。
- [図4]実施例の欄のスチールコード用鋼におけるtotal-Li/Si比と最大介在物サイズとの関係を示すグラフである。
- [図5]実施例の欄のスチールコード用鋼における酸化物系介在物個数と断線回数との関係を示すグラフである。
- [図6]実施例の欄のスチールコード用鋼における最大介在物サイズと断線回数との関係を示すグラフである。
- [図7]実施例の欄の弁ばね用鋼におけるtotal-Li量と酸化物系介在物個数との関係を示すグラフである。
- [図8]実施例の欄の弁ばね用鋼におけるtotal-Li/Si比と酸化物系介在物個数との関係を示すグラフである。
- [図9]実施例の欄の弁ばね用鋼におけるtotal-Li量と最大介在物サイズとの関係を示すグラフである。
- [図10]実施例の欄の弁ばね用鋼におけるtotal-Li/Si比と最大介在物サイズとの関係を示すグラフである。
- [図11]実施例の欄の弁ばね用鋼における酸化物系介在物個数と破断率との関係を示すグラフである。
- [図12]実施例の欄の弁ばね用鋼における最大介在物サイズと破断率との関係を示すグラフである。

すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明の高清浄度鋼およびその製造方法は、Liが有効利用されるものである。Liは、他のアルカリ金属(Na、Kなど)とは異なり、複合酸化物系介在物(例えば、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MnO}-\text{MgO}$ 系複合酸化物など)を著しく変質させることが可能である。すなわち製鋼時にLiは複合酸化物に取り込まれて単相の複合酸化物(例えば、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MnO}-\text{MgO}-\text{Li}_2\text{O}$ 系複合酸化物など)を形成する。この鋼材を熱間温度に加熱すると、該Li含有複合酸化物系介在物は、ガラス質相と結晶質相とに相分離が進行し、ガラス質状の単相の介在物中に平衡相である結晶相が微細に析出した状態となり、この状態で分塊圧延や熱間圧延を行うと、ガラス質の部分は低融点・低粘性のために延伸性に富み、よく伸びる一方、結晶相とガラス相の界面には圧延時の応力が集中し、画期的に分断されやすくなる為、介在物は著しく微細となる。

[0024] 加えてLiは強脱酸元素であるため、鋼中の溶存酸素を低減する効果をも併せ持ち、酸化物の量自体を低減できる。しかも溶鋼中にLiが存在していると、凝固時に生成する高 SiO_2 系の有害酸化物の生成を抑制できる作用をも併せ持つ。

[0025] こうしたLiの機能を有効に発揮させるためには、溶鋼中へLiを効率的に添加しなければならない。そのためには、従来の様な方法ではなく、Li含有物として、Li含有量が20ー40%のLi-Si合金や Li_2CO_3 を使用することが必要である。

[0026] Li-Si合金のLi含有量を20ー40%とするのは、Li-Si合金製造時に液相線温度を低くできるため、該Li-Si合金製造時のLiの蒸発を防止できてその歩留まりを高めることができるのであり、しかも前記組成とするとLi-Si系の金属間化合物が存在しているために溶鋼中のLiの歩留まりを高めることができる。また、炭酸Li(Li_2CO_3)を用いるのは、Liの歩留まりを高めることができるためである。なおLi-Si合金中のLi含有量は25ー35%であることが好ましい。

[0027] さらに、前記Li含有物の他に、Ca、Mg、NaおよびKよりなる群から選択される1種以上の元素を含有する物質をさらに溶鋼に添加することも好ましく、こうした物質を添加することによって、介在物中にLiが含まれやすくなるという効果を発揮するものとなる。但し、これらの元素は過剰になると、介在物組成が目標の複合酸化物系でなくな

ってしまうので、溶鋼に対して50ppmまでとすべきである。これら元素の添加時期は、Li含有物の前または後であっても構わないが、溶鋼処理中の後期にLi含有物を添加する場合には同時、溶鋼処理終了後にLi含有物を添加する場合にはそれ以前に添加することが好ましい。

[0028] なお前記Li-Si合金は、プリメルトによって製造できる。Li-Si合金には、必要に応じて、Ca、Mgや他のアルカリ金属(Na、Kなど)も適宜プリメルト或いは混合してもよく、希釈金属(Feなど)をプリメルトさせてもよい。また炭酸Liを用いる場合にも、Ca、Mgや他のアルカリ金属(Na、Kなど)を適宜混合してもよい。但し、Liの機能が他のアルカリ金属に比べて著しく優れているため、他のアルカリ金属を併用(プリメルト、混合など)しなくとも、十分に介在物制御でき冷間加工性および疲労強度を十分に改善できる。

[0029] 本発明方法によって得られる高清浄度鋼は、

(1)鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm(質量基準)であり、且つ長径20 μ m以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下となるか、或いは
(2)鋼中に存在する酸化物系介在物がCaO:15～55%、SiO₂:20～70%、Al₂O₃:35%以下、MgO:20%以下、Li₂O:0.5～20%を含有する。なお、上記(1)のように制御するためには、前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が完了した段階で溶鋼中に添加することが必要となる。Liの歩留まりが高められているため、溶鋼処理終了後であっても、鋼中のLi量を所定量以上とすることができます、そして溶鋼処理中(スラグ中)の添加を回避しているため、耐火物由来の介在物が増大するのを防止できるからである。

[0030] 一方、上記(2)の様に制御するためには、前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に添加することが必要となる。ここで「溶鋼処理中の後期」とは、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理に要する全時間体の後半の時間を指す。例えば、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理に90分間要した場合には、この90分間の後半45分間を指すことになる。特に、全時間の最後の1/3の時間内(前記90分の例によれば、最後の30分)に行うことが推奨される。また、一連の溶鋼処理中で後期に至るまでの時間を「溶鋼処理中の

前期」と呼ぶ。

[0031] 一連の溶鋼処理において、Li含有物の添加をその前期から行うと、Liは鋼中の含有されていくものの、溶鋼の攪拌によって、耐火物由来の介在物が入り易くなり、一部Liによる変質の効果を受けないままの硬質介在物をして残存してしまうからである。

[0032] 上記(1)の高清浄度鋼においては、Liを適切に制御するためには、介在物の微細度に対して相関性の優れた指標によってLiをコントロールすることが必要である。このような指標として、(1)鋼中のtotal-Li量、や(2)鋼中のtotal-Li量とSi量の比[Li/Si比(質量比)]が使用でき、これらは単独で指標としてもよく、両方を組み合わせて指標としてもよい。後者(total-Li/Si比)は、Liによって変質される酸化物の形成元素として特にSiを対象として挙げ、該Siに対するtotal-Li量を規定したものであり、特にSi脱酸鋼に有効である。前者(鋼中total-Li量)は、Si脱酸鋼以外にも幅広く適用できる。

[0033] 前記Liの機能を有効に発揮するためには、鋼中のtotal-Li量は、0.020ppm(質量基準)以上、好ましくは0.03ppm(質量基準)以上、さらに好ましくは0.1ppm(質量基準)以上とすることが推奨され、例えば0.5ppm(質量基準)以上[例えば1ppm(質量基準)以上]程度であってもよい。

[0034] また鋼中のtotal-LiとSiの質量比(total-Li/Si)は、 1×10^{-6} 以上、好ましくは 10×10^{-6} 以上、さらに好ましくは 50×10^{-6} 以上とすることが推奨され、例えば 100×10^{-6} 以上(例えば 200×10^{-6} 以上)程度であってもよい。

[0035] なおtotal-Liが過剰になった場合にも、酸化物系介在物(硬質介在物)の数が増加し、かつ粗大介在物も増え、冷間加工性や疲労強度が低下する。従って鋼中のtotal-Li量については、20ppm(質量基準)以下、好ましくは9ppm(質量基準)以下、さらに好ましくは6ppm(質量基準)以下とする。鋼中のtotal-LiとSiの質量比(total-Li/Si)は、 1000×10^{-6} 以下、好ましくは 800×10^{-6} 以下、さらに好ましくは 600×10^{-6} 以下とする。

[0036] さらに本発明の高清浄度鋼は、耐火物由来の介在物の増大も抑制されている。すなわち長径 $20 \mu\text{m}$ 以上の酸化物系介在物は、鋼50g当たり、例えば1.00個以下、

好ましくは0.8個以下、さらに好ましくは0.5個以下となっている。

[0037] 上記のようにして耐火物由来の介在物を抑制しながら、total-Li量をコントロールして介在物を微細化すると、冷間加工性(伸線加工性など)や疲労特性を改善できる。

[0038] また、上記(2)の高清浄度鋼においては、酸化物系介在物を上記のようなものにすると、核酸化物系介在物を熱延工程でよく延伸し分断され易い軟質で低融点組成に制御することができ、酸化物系介在物を十分に微細・小形化することができる。そのため、疲労破壊や断線の起点となる粗大な硬質介在物を可及的に低減することにより、疲労特性や冷間加工性に優れた高清浄度鋼を提供できる。

[0039] 各種の鋼中に酸化物系介在物として存在する SiO_2 や Al_2O_3 、 CaO 、 MgO などの個々の酸化物や複合酸化物が、疲労破壊や伸線加工時の折損を誘発する大きな原因になることは普く知られており、これら酸化物系介在物の成分組成を変えることで疲労特性などを改善する技術も、前掲の特許文献などを含めて多数提案されている。しかし、前述した如き従来の改質技術の延長線上の改善手法では、近年の需要者の要望を満足できなくなっていることも事実である。そこで本発明者らは、鋼中に不可避的に混入してくる酸化物系介在物組成の範疇で改質を試みるのではなく、鋼中に第三成分を積極添加することで上記酸化物系介在物を改質すべく、様々の添加材はついて研究を重ねた。

[0040] その結果、鋼中に殆ど不可避的といえるほどに存在する SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO を有効に活用すると共に、これらに適量の Li_2O を積極的に含有させると、鋼中に生成する酸化物系介在物が従来の酸化物系介在物を凌駕する高延性のものになること、そして生成する高延性の酸化物系介在物は熱延工程で容易に引き伸ばされて微細に分断され、熱延鋼材としては酸化物系介在物が微細かつ均一に分散したものとなり、疲労特性や伸線加工性が飛躍的に改善されることを見出し、上記本発明に想到したものである。

[0041] 以下、本発明において酸化物系介在物を構成する各酸化物の含有率を定めた理由などを主体にして、詳細に説明していく。

[0042] $\text{CaO}:15\text{--}55\%$
 CaO は、酸化物系介在物を鋼材の熱延工程で微細化し易い軟質のものにするう

えで必須の成分であり、CaO含量が不足すると高SiO₂系やSiO₂・Al₂O₃系の硬質介在物となって熱延工程で微細化し難く、疲労特性や伸線加工性を劣化させる大きな原因になる。従って、CaOは少なくとも15%以上含有させねばならず、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上含有させることが望ましい。しかし、酸化物系介在物中のCaO含量が多くなり過ぎると、該介在物の熱間変形能が低下すると共に、硬質の高CaO系介在物が生成して破壊の起点になる恐れが生じてくるので、好ましくは50%以下、より好ましくは45%以下に抑えることが望ましい。

[0043] SiO₂:20~70%

SiO₂は、CaOやAl₂O₃等と共に低融点で軟質の酸化物系介在物を生成させる上で必須の成分であり、20%未満では、酸化物系介在物がCaOやAl₂O₃を主体とする大形もしくは硬質の介在物となり、破壊の起点となる。従って20%以上含有させることが必須であり、より好ましくは30%以上含有させることが望ましい。但し、SiO₂含量が多過ぎると、酸化物系介在物がSiO₂を主体とする高融点で且つ硬質の介在物になり、断線や破壊の起点になる可能性が高まる。こうした傾向は、SiO₂含量が70%を超えると極めて顕著に表われてくるので、SiO₂含量は70%以下に抑えることが極めて重要となる。より好ましくは65%以下、更に好ましくは45%未満、特にこのましくは40%以下に抑えるのがよい。

[0044] Al₂O₃: 35%以下

Al₂O₃は、軟質介在物の形成に必須の成分という訳ではなく、CaOやSiO₂、更には本発明でその含有を必須とするLi₂O、Na₂O、K₂O含量などを含めて、酸化物系介在物の適正な組成制御によっては、実質的にAl₂O₃を含まないものであっても構わない。しかし適量のAl₂O₃を含有させると、酸化物系介在物はより低融点で且つ軟質のものになり易くなるので、好ましくは5%程度以上、より好ましくは10%以上含有させることが望ましい。しかし、酸化物系介在物中のAl₂O₃が身過ぎると、硬質で微細化し難いアルミナ系介在物となり、やはり熱延工程で微細化し難いものになって破壊や折損の起点となるので、多くとも35%以下に抑えるべきであり、好ましくは30%程度以下に抑えるのがよい。

[0045] MgO:20%以下

MgOは、MgO・SiO₂系硬質介在物の生成源となって、破壊や折損の原因になり易く、こうした障害はMgO含量が20%を超えると顕著に表わされてくる。よって、こうした障害を生じさせなくするには20%以下に抑えることが望ましい。より好ましくは15%以下である。

[0046] Li₂O:0.5～20%

Li₂Oは、本発明で最も特異的で且つ重要な成分であり、生成する複合酸化物系介在物の融点と粘性を低下させるうえで極めて重要な作用を発揮する。そして、酸化物系介在物の低融点化と低粘化を進めて介在物の微細化を増進し、本発明で意図するレベルの疲労特性向上効果を確保するには、Li₂Oを少なくとも0.5%以上、より好ましくは1%以上、更に好ましくは2%以上含有させることが望ましい。しかし、Li₂Oが20%を超えると、酸化物系介在物が低融点化し過ぎて耐火物に耐する溶損性が顕著に高まり使用されている内張り耐火物の溶出に由来する硬質介在物量が増大し、疲労特性や冷間加工性を却って低下させる。従って、酸化物系介在物中のLi₂Oは20%以下に抑えねばならず、好ましくは15%以下に抑えるのがよい。

Li₂Oに加え、Na₂O及び／又はK₂Oを含有させる様にすることも好ましい。Na₂O、K₂Oも生成する複合酸化物系介在物の融点と粘性を低下させる元素であり、Li₂Oとの複合効果によって更に有効にその作用を発揮させるからである。以下、この点をより詳細に説明する。

[0047] Li₂O、Na₂O、K₂Oは、前述した如くどれも生成する複合酸化物系介在物の融点と粘性を低下させ、最終的に微細化する上で極めて重要な作用を発揮する。しかし、これらは等価ではなく、特に脱酸力め強いLiを酸化物系介在物生成起源として積極添加することにより、酸化物系介在物中に適量のLi₂Oを含有させると効果が高められる。本発明者らが別途確認したところによると、Li₂Oはガラス質の酸化物系介在物を結晶化させ易くする作用も有しており、この作用も酸化物系介在物の微細化を促進し、疲労特性の向上に顕著な影響を及ぼしていることが確認された。即ち、前記成分系の酸化物系介在物中に適量のLi₂Oを含有させると、当該酸化物系介在物は結晶化し易くなり、ガラス質の酸化物系介在物中に微細な結晶を多数析出させる。その結果、熱延工程で酸化物系介在物に加わる負荷が、ガラス質と結晶質の境界部に集中し

て該介在物の分断が更に促進され、延いては、熱延後の鋼に含まれる酸化物系介在物は一段と小形化される。 Li_2O , Na_2O , K_2O 単独添加でもその効果は大きいが、 Na_2O , K_2O の存在下で更に Li_2O が加わると、より一層その効果は向上する。こうしたことでも相乗的に好結果をもたらし、疲労特性等の向上に寄与しているものと考えられる。

[0048] 更に加えてLiは強い脱酸力を有しており、鋼中に存在する溶存酸素量の低減にも寄与するので、凝固時に析出する高 SiO_2 系介在物の生成と粗大化を抑制する作用も發揮する。また、溶存するLi, Na, Kの作用によって凝固時に SiO_2 – Li_2O , SiO_2 – Na_2O , SiO_2 – K_2O およびそれらの混合体として生成することで、高 SiO_2 系介在物の生成を抑制する作用もある。

[0049] Liを必須とする場合、酸化物系介在物中の Li_2O と SiO_2 の質量比($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)を所定の範囲とすることが推奨される。 Li_2O は複合酸化物の融点と粘性を低下させ、複合酸化物系介在物の微細化を促進する上で重要であり、特にネットワークを形成して粘性を上げてしまう SiO_2 との比で考えることが重要だからである。 Li_2O を SiO_2 に比べて十分に多くすることにより、複合酸化物系介在物の融点及び粘性の低下効果をより一層発揮することができ、介在物の微細化がより促進され、 SiO_2 系の大型介在物を起点とする破壊をより確実に防止できる。なお Li_2O を SiO_2 に比べて多くし過ぎても、却って複合酸化物系介在物の融点及び粘性が低下し、耐火物を溶損し、該耐火物に由来する硬質介在物が増大して疲労特性や冷間加工性が低下する。以上の観点から、Liを必須とする場合、 Li_2O と SiO_2 の質量比($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)は、例えば0.01以上程度(好ましくは0.02以上程度、さらに好ましくは0.03以上程度)、0.5以下程度(好ましくは0.4以下程度)とするのが望ましい。

[0050] なお本発明では、酸化物系介在物中に他の酸化物として MnO が混入してくることもあるが、 MnO は、それ自身、疲労破壊や折損の原因になることは少なく、しかもCa, Al, Liの如き強脱酸性元素の添加により還元され、酸化物系介在物中の含有量としては減少するので、その含有量は特に制限されない。

[0051] 本発明の製造方法によれば、冷間加工性や疲労特性に優れている高清浄度鋼が得られるので、高張力鋼線、極細鋼線、高強度ばね(特に弁ばね)などに有利に利

用できる。これらの用途に本発明方法で得られた高清浄度鋼を適用する場合、C:1.2%以下(好ましくは0.1—1.0%、さらに好ましくは0.3—0.9%)、Si:0.1—4%(好ましくは0.1—3%、さらに好ましくは0.2—2.5%)、Mn:0.1—2%(好ましくは0.2—1.5%、さらに好ましくは0.3—1.2%)、total-Al(溶存Alおよび介在物中のAlの合計の意、以下同じ):0.01%以下(好ましくは0.008%以下、さらに好ましくは0.005%以下)、O:0.005%以下(好ましくは0.004%以下、さらに好ましくは0.003%以下)である鋼が使用できる。なお、好ましいC含有量を1.2%以下としたのは、高強度鋼線(C含量:約1.1%レベル)から極細軟鋼線材(C含量:約0.01%レベル)までの応用を意図したもので、1.2%を超える高炭素鋼になると過度に硬質化すると共に加工性も低下し、実用的でなくなるからである。

[0052] なお、本発明はLiによって複合酸化物系介在物($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MnO}-\text{MgO}$ 系複合酸化物など)を改質するものであり、該介在物を構成するCaやMgは、溶鋼処理の段階でCaやMgはトップスラグの巻き込みによって鋼中に取り込まれることが多い。また必要により、CaやMgを添加してもよい。凝固時に生成する2次脱酸生成物が SiO_2 -rich、 Al_2O_3 -richとなって問題となる場合があり、これらにはCa、Mg、Liなどの添加が有効になる場合がある。2次脱酸生成物は1次生成介在物を核として、あるいは単独で、生成するものであり、タンディッシュ(TD)など溶鋼中の介在物組成と比較して SiO_2 -richや Al_2O_3 -richになり易い場合があるが、Ca、Mg、Liなどを添加しておくと、2次脱酸生成物も SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO、MgO、Li₂Oなどを含有する複合酸化物(介在物)となって、高 SiO_2 系や高 Al_2O_3 系の介在物の生成を抑制できる。

[0053] 鋼中のtotal-Ca(溶存Caおよび介在物中のCaの合計の意。以下、同じ)は、0.1—40ppm(質量基準)[好ましくは0.2—25ppm(質量基準)]程度、total-Mg(溶存Mgおよび介在物中のMgの合計の意。以下、同じ):0.1—15ppm(質量基準)[好ましくは0.2—10ppm(質量基準)]程度となっている。

[0054] また必要により物性向上元素として、さらにCr、Ni、V、Nb、Mo、W、Cu、Tiなどを含有していてもよく、これら元素は単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて含有してもよい。これらの元素の好ましい含有率は、Cr:3%以下(好ましくは0.01—1%)、Ni:1%以下(好ましくは0.05—0.5%)、V:0.5%以下(好ましくは0.005—

0.2%), Nb:0.1%以下(好ましくは0.005~0.05%), Mo:1%以下(好ましくは0.01~0.5%), W:1%以下(好ましくは0.01~0.5%), Cu:2%以下(好ましくは0.05~1%), Ti:0.06%以下(好ましくは0.005~0.03%)程度であってもよい。残部はFeおよび不可避不純物であってもよい。

[0055] 高強度極細鋼線や高強度弁ばねとして最も適した高清淨度鋼は、上述した各元素のうち、C、SiおよびMnが以下の範囲となっている。例えば高強度極細鋼線用鋼として最適な高清淨度鋼は、C:0.5~1.2%(好ましくは0.7~1.1%)、Si:0.1~0.5%(好ましくは0.15~0.4%)、Mn:0.2~1%(好ましくは0.3~0.8%)となっている。高強度弁ばね用鋼として最適な高清淨度鋼は、C:0.3~1.0%(好ましくは0.4~0.8%)、Si:1~4%(好ましくは1.2~2.5%)、Mn:0.3~1.5%(好ましくは0.4~1.0%)となっている。

実施例 1

[0056] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

実験例1

実験は、実機(または実験室レベル)で実施した。すなわち、実機では転炉で溶製した溶鋼を取鍋に出鋼し(実験室では、転炉から出鋼される溶鋼を模擬した500kgの溶鋼を溶製し)、各種フラックスを添加して成分調整、電極加熱、およびアルゴンバーリングを実施し、溶鋼処理(スラグ精錬)を実施した。またCa、Mgなどを必要に応じて溶鋼処理中に添加する一方、Liについては、Li₂O、炭酸リチウム、Li-Si合金、またはLiFの状態で、溶鋼処理前、溶鋼処理中(但し、溶鋼処理中の前期)、或いは溶鋼処理後に添加した。このとき添加場所[取鍋、連続铸造用タンディッシュ(TD)または連続铸造用鋳型(MD)]および添加形態[ワイヤー、インジェクション、投入]を様々変えて行った。次いで該溶鋼を铸造した(実験室では、実機と同等の冷却速度が得られる鋳型に铸造した)。得られた鋼塊を鍛造および熱間圧延して直径5.5mmの線材とした。

また、鋼成分としては、ばね鋼成分とスチールコード成分について実施した。

[0057] 評価は、各線材中のLi含有量、および各線材におけるL断面の介在物の顕微鏡観察と組成調査を行うと共に、各線材を酸溶解素して硬質介在物の個数、サイズを調査する一方、ばね用鋼については回転曲げ疲労試験、スチールコードについては伸線試験による評価試験を行った。

[0058] [鋼中のLi含有量]

対象となる線材から試料0.5gを採取してビーカーに取り、混酸($H_2O + HCl + HNO_3$)を加えて加熱分解した。放冷後、分解液を分液ロートに移し入れた後、塩酸を加えて9N-塩酸酸性とした。メチルイソブチルケトン(MIBK)を加えて振とうし、鉄分をMIBK相に抽出した。静置後、MIBK相を捨て、再びMIBKを加えて同様の抽出・分液操作を合計で3回繰り返し、鉄分を完全に除去した。9N-塩酸酸性相を希釈して容量100mLとし、アルカリ測定溶液とした。

[0059] セイコーインスツルメンツ社製のICP質量分析装置(型式 SPQ8000)を用い、前記アルカリ測定溶液中のLi(質量数7)の濃度を測定し、鋼中のLi含有量を算出した。なおIPC質量分析条件は、以下の通りである。

高周波出力:1. 2kW

キャリアーガス流量:0. 4L/min

[0060] [長径20 μm 以上の酸化物系介在物個数]

対象となる線材1500gを約100g程度毎に切断し、スケールを除去した後、約90°Cの温硝酸溶液に入れて鋼を酸に溶解した。この溶液を篩目10 μm のフィルターで濾過し、フィルター上に残った介在物についてその組成をEPMAで分析すると共に長径を測定することにより、最大長径が20 μm 以上となっている酸化物系介在物(硬質介在物)の個数を計測し、鋼50g当たりの個数を算出した。

[0061] [伸線加工試験(破断回数)]

熱間圧延後の線材(直径5. 5mm)を直径2. 5mmまで1次伸線し、熱処理(空気パテンティング)した後、2次伸線して直径0. 8mmとした。引き続いて熱処理(鉛パテンティング)およびプラスめつきを施した後、直径0. 15mmまで湿式伸線し、鋼線10トン当たりの断線回数に換算して評価した。

[0062] [疲労強度試験(破断率)]

各熱延鋼線材(直径5.5mm)について、皮削り(SV)→低温焼鈍(LA)→冷間線引き加工(直径4.0mm)→オイルテンパー[油焼入れと鉛浴(約450°C)焼戻し連続工程]→簡易歪取焼鈍(ブルーイング:約400°C)→ショットピーニング→歪取焼鈍を行った後、試験材として直径4.0mm×650mmのワイヤーを採取し、中村式回転曲げ試験機を用いて、公称応力940MPa、回転数:4000～5000rpm、中止回数:2×10⁷回で試験を行った。そして、破断したもののうち介在物折損したものについて、下記式により破断率を求めた。

破断率(%)=[介在物折損本数/(介在物折損本数+所定回数に達し中止した本数)]×100

[0063] [最大介在物サイズ]

上記伸線加工試験および疲労強度試験において、介在物が原因で破断したものの断面をSEMで観察し、断面に現れた介在物のうち最大のものの(最大介在物)の幅を測定するとともに、該最大介在物の組成をEPMAによって調べた。

[0064] その結果を表1、2に示す。なお表1は実験例1によって得られた線材を、スチールコードを模擬して上記伸線加工試験に供した場合の結果であり、表2は実験例1によって得られた線材を、弁ばねを模擬して、上記疲労強度試験に供した場合の結果である。

[0065] [表1]

No.	鋼成分						Li添加法			Li/Si※			20μm以上の 酸化物添介在物 の個数 (個/50g-steel)			伸縮加工性 -断線回数- (回)			最大 介在物 サイズ (μm)
	C (質量%)	Si (質量%)	Mn (質量%)	Al (質量%)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Li (ppm)	添加物	添加 時間	添加 場所	添加形態	Li/Si※	スガ'中 Li ₂ O濃度 (質量%)	スガ'中 Li ₂ O濃度 (質量%)	スガ'中 Li ₂ O濃度 (質量%)	スガ'中 Li ₂ O濃度 (質量%)	スガ'中 Li ₂ O濃度 (質量%)	スガ'中 Li ₂ O濃度 (質量%)	
A1	0.72	0.21	0.52	0.003	10.1	0.7	10	0.030	Li ₂ CO ₃	處理後	取締	7.14-	1.43 × 10 ⁻⁶	0.3	0.20	5	20	18	
A2	0.70	0.20	0.52	0.004	13.1	1.0	13	0.105	Li ₂ CO ₃ +Ca	處理後	取締	7.14-	5.25 × 10 ⁻⁶	0.2	0.18	6	18	18	
A3	0.73	0.20	0.49	0.003	13.0	1.2	15	0.240	Li ₂ CO ₃	處理後	取締	7.14-	1.20 × 10 ⁻⁴	0.1	0.21	6	18	18	
A4	0.72	0.18	0.49	0.003	12.5	0.8	14	0.320	Li ₂ CO ₃ +Ca,Na,K	處理後	取締	7.14-	1.78 × 10 ⁻⁴	0.2	0.10	2	17	17	
A5	0.63	0.21	0.52	0.004	14.5	0.8	18	0.460	Li ₂ CO ₃	處理後	取締	7.14- シジカシ2	2.19 × 10 ⁻⁴	0.1	0.09	0	15	15	
A6	0.63	0.20	0.50	0.003	14.1	2.5	15	0.695	Li ₂ CO ₃ +Ca,Mg	處理後	TD	7.14- シジカシ2	3.35 × 10 ⁻⁴	-	0.23	5	16	16	
A7	0.62	0.22	0.50	0.003	15.1	0.8	15	0.670	Li ₂ CO ₃ +Ca	處理後	MD	7.14-	3.36 × 10 ⁻⁴	-	0.18	1	16	16	
A8	0.62	0.22	0.51	0.003	12.1	1.1	14	0.870	Li-70%Si合金	處理後	取締	7.14- シジカシ2	3.95 × 10 ⁻⁴	0.3	0.16	3	18	18	
A9	0.81	0.20	0.50	0.004	15.8	2.3	15	1.210	Li-75%Si合金	處理後	TD	7.14-	8.05 × 10 ⁻⁴	0.5	0.13	5	15	15	
A10	0.63	0.21	0.52	0.003	14.1	2.7	14	1.750	Li-70%Si合金+Ca,Mg	處理後	取締	7.14-	8.33 × 10 ⁻⁴	0.5	0.25	6	18	18	
A11	0.63	0.22	0.50	0.003	15.0	2.5	15	1.970	Li-60%Si合金	處理後	取締	7.14-	8.95 × 10 ⁻⁴	0.6	0.19	6	20	20	
A12	0.72	0.21	0.52	0.003	23.8	1.8	24	3.200	Li-70%Si合金	處理前期	取締	7.14-	6.28 × 10 ⁻³	1.7	1.02	48	45	45	
A13	0.73	0.22	0.52	0.003	19.8	1.4	21	11.200	Li-70%Si合金	處理前期	取締	7.14-	5.09 × 10 ⁻³	2.6	1.02	37	35	35	
A14	0.63	0.22	0.51	0.003	24.3	1.7	25	20.200	Li-70%Si合金	處理前期	取締	7.14-	9.18 × 10 ⁻⁴	4.1	1.20	60	41	41	
A15	0.63	0.20	0.51	0.004	22.9	3.7	25	0.018	Li-70%Si合金	處理前期	取締	7.14-	9.00 × 10 ⁻⁴	5.2	1.10	51	39	39	
A16	0.81	0.25	0.50	0.003	9.6	0.7	10	10	Li ₂ O添加	處理前期	取締	7.14-	0.004	10.0	2.50	87	52	52	
A17	0.82	0.25	0.50	0.003	14.5	1.4	18	0.017	2%Li-90%Si-0.5%Al	處理前期	取締	7.14-	6.80 × 10 ⁻⁴	1.5	1.10	54	42	42	
A18	0.62	0.25	0.50	0.003	12.1	1.1	17	0.018	5%Li-89%Si-0.1%Al	處理前期	取締	7.14-	7.20 × 10 ⁻⁴	1.0	1.05	51	39	39	
A19	0.73	0.23	0.52	0.003	10.4	1.5	21	0.008	LiF	處理前期	取締	7.14-	3.48 × 10 ⁻⁴	1.2	1.20	56	34	34	
A20	0.72	0.20	0.52	0.004	9.2	1	17	0.011	LiF	處理前期	取締	7.14-	5.50 × 10 ⁻⁴	1.6	1.29	54	32	32	
A21	0.61	0.19	0.51	0.004	6.5	1.0	16	0.014	LiF	處理前期	取締	7.14-	7.37 × 10 ⁻⁴	1.7	1.14	49	32	32	
A22	0.62	0.21	0.51	0.003	10.1	1.7	22	0.005	LiF	處理前期	取締	7.14-	2.38 × 10 ⁻⁴	0.0	1.26	55	32	32	
A23	0.62	0.25	0.50	0.003	9.9	1.6	20	0.018	Na ₂ SiO ₃ +LiF	處理前	取締	7.14-	7.20 × 10 ⁻⁴	4.1	2.01	60	41	41	

※Li/Si = 鋼中Li濃度(質量%) / 鋼中Si濃度(質量%)

No.	7) 7Li+リチウム添加										Li/Si ²⁺ モル比	Li ₂ O濃度 (質量%)	溶鉄 時間 (分)	溶鉄 場所	溶鉄形態	最大 介在物 サイズ (μm)	溶鉄 介在物		
	C (質量%)	Si (質量%)	Mn (質量%)	Al (質量%)	Cr (質量%)	Ni (質量%)	V (質量%)	Co (ppm)	Mg (ppm)	O (ppm)									
B1	0.65	1.45	0.71	0.004	0.70	-	-	10.2	1.0	0.020	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	1.38×10 ⁻⁴	0.1	4	SiO ₂ -rich	15	
B2	0.55	1.46	0.70	0.003	0.71	-	-	14.1	1.4	0.350	Li ₂ CO ₃ +Ca	處理後 溶解	741- 742-	2.26×10 ⁻⁴	0.1	0	MeO-SiO ₂	12	
B3	0.55	1.46	0.70	0.003	0.71	-	-	22.0	1.8	1.180	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	8.15×10 ⁻⁴	0.1	1	MeO-SiO ₂	15	
B4	0.65	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.10	17.3	3.3	0.824	Li ₂ CO ₃ +Ca ₆ Mg	處理後 溶解	741- 742-	4.27×10 ⁻⁴	0.2	0	-	0	
B5	0.58	1.45	0.70	0.004	0.70	0.25	0.10	16.1	4.3	0.886	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	9.80×10 ⁻⁴	0.3	0	-	0	
B6	0.60	1.46	0.70	0.005	0.70	0.25	0.10	20.9	5.1	21	0.015	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	5.58×10 ⁻⁴	0.4	2	Al ₂ O ₃ -rich	16
B7	0.63	1.46	0.65	0.003	0.85	-	0.09	19.9	1.3	21	0.883	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	6.15×10 ⁻⁴	0.2	0	-	0
B8	0.65	1.45	0.65	0.004	0.85	-	0.09	19.0	1.6	20	1.708	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	1.18×10 ⁻⁴	0.3	3	CaO-SiO ₂	13
B9	0.63	1.45	0.65	0.003	0.85	-	0.09	24.3	7.6	20	5.300	L-70Si合金	處理後 溶解	741- 742-	3.68×10 ⁻⁴	0.3	3	Al ₂ O ₃ -rich	15
B10	0.64	1.46	0.64	0.004	0.85	-	0.09	23.1	4.1	22	13.00	L-70NiSi合金+Ca	處理後 溶解	741- 742-	8.90×10 ⁻⁴	0.3	4	耐火物系	21
B11	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	17.8	3.2	19	0.470	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	2.35×10 ⁻⁴	0.2	1	SiO ₂ -rich	20
B12	0.61	2.01	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	17.1	2.8	18	3.887	L-70NiSi合金+Ca+Mg	處理後 溶解	741- 742-	1.93×10 ⁻⁴	0.1	3	Al ₂ O ₃ -rich	10
B13	0.61	2.01	0.90	0.006	0.90	0.25	0.10	15.0	1.1	15	0.510	Li ₂ CO ₃	處理後 溶解	741- 742-	2.54×10 ⁻⁴	0.2	2	MeO-SiO ₂	17
B14	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	20.2	1.4	19	2.110	L-70NiSi合金	處理後 溶解	741- 742-	1.68×10 ⁻⁴	0.3	2	MeO-SiO ₂	14
B15	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	21.0	1.0	21	3.390	L-70NiSi合金	處理後 溶解	741- 742-	2.94×10 ⁻⁴	0.1	3	耐火物系	18
B16	0.81	2.01	0.90	0.006	0.90	0.25	0.10	20.7	1.6	22	8.10	L-70NiSi合金	處理後 溶解	741- 742-	4.03×10 ⁻⁴	0.2	2	耐火物系	18
B17	0.61	2.01	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	17.0	2.7	18	9.20	L-70NiSi合金	處理後 溶解	741- 742-	4.58×10 ⁻⁴	0.1	4	耐火物系	18
B18	0.61	2.01	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	38.0	8.8	30	19.90	L-70NiSi合金	處理後 溶解	741- 742-	9.80×10 ⁻⁴	0.3	5	耐火物系	21
B19	0.58	1.46	0.71	0.003	0.71	-	-	8.1	0.9	21	0.009	LiF	處理初期 溶解	741- 742-	6.21×10 ⁻⁷	0.1	35	SiO ₂ -rich	38
B20	0.53	1.46	0.73	0.004	0.70	-	-	23.2	4.0	24	20.20	L-70NiSi合金	處理初期 溶解	741- 742-	1.38×10 ⁻³	3.0	46	耐火物系	40
B21	0.58	1.45	0.71	0.003	0.68	0.25	0.10	8.0	0.7	17	0.010	LiF	處理初期 溶解	741- 742-	6.50×10 ⁻⁴	0.2	37	SiO ₂ -rich	39
B22	0.58	1.46	0.71	0.004	0.70	0.25	0.10	19.9	4.0	21	21.40	L-70NiSi合金	處理初期 溶解	741- 742-	1.47×10 ⁻³	7.0	54	耐火物系	48
B23	0.63	1.45	0.85	0.003	0.65	-	0.09	7.2	0.8	16	0.018	L-70NiSi合金	處理初期 溶解	741- 742-	1.24×10 ⁻⁴	0.3	39	SiO ₂ -rich	41
B24	0.65	1.45	0.85	0.004	0.65	-	0.09	26.1	4.0	25	21.80	L-70NiSi合金	處理初期 溶解	741- 742-	1.50×10 ⁻³	5.0	51	耐火物系	80
B25	0.60	2.00	0.89	0.005	0.60	0.25	0.10	8.0	0.9	22	0.012	LiF	處理初期 溶解	741- 742-	6.00×10 ⁻³	0.2	45	SiO ₂ -rich	50
B26	0.60	2.00	0.89	0.005	0.60	0.25	0.10	20.2	3.0	18	23.00	L-70NiSi合金	處理初期 溶解	741- 742-	1.17×10 ⁻³	4.0	60	耐火物系	53

※Li/Si=鋼中Li濃度(質量%)/鋼中Si濃度(質量%)

表2の結果を図7~12に改めて整理した。

[0067] これら結果より明らかなように、Liを溶鋼処理前または溶鋼処理中の前期(表中、「

処理前期)に添加する方法では、鋼中のLi量を確保できる場合には耐火物由来の介在物が多くなり(A12~14, A16, B20, B22, B24, B26)、逆に耐火物由来の介在物を少なくしようとすると鋼中のLi量が不足して介在物が粗大化してしまう(A15、A17~23、B19、B21、B23、B25)。これらに対して、Liを歩留まりのよい形態で溶鋼処理後に添加すると、耐火物由来の介在物を抑制しながら、鋼中のLi量を確保でき、Li/Si比を適切にできる(A1~11、B1~18)。その結果、介在物を微細化でき、長径20 μ m以上の酸化物系介在物の個数や最大介在物サイズを小さくでき、伸線加工性(断線回数)や疲労強度(破断率)が良好となる。

実施例 2

[0068] 実験例2

実験は、90トンおよび250トン実機(または実験室レベル)で実施した。すなわち、実機では転炉で溶製した溶鋼を取鍋に出鋼し(実験室では、転炉から出鋼される溶鋼を模擬した500kgの溶鋼を溶製し)、各種フラックスを添加して成分調整、電極加熱、およびアルゴンバーピングを実施し、溶鋼処理を実施した。なおスラグ精錬では、溶鋼処理中(処理前期または処理後期)に、Li-70%Si(30%Li-70%Siの意味)、Ca-Siワイヤー、およびLi₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃とCaワイヤー、Mgワイヤーなどの混合体などの添加も行った。精錬終了後、該溶鋼を鋳造した(実験室では、実機と同等の冷却速度が得られる鋳型に鋳造した)。得られた鋼塊を鍛造および熱間圧延して直径5.5mmの線材とした。このとき鋼成分としては、実験例1と同様に、ばね鋼成分とスチールコード成分について実施した。

[0069] 評価は、各線材におけるL断面の介在物の顕微鏡観察と組成調査を行うと共に、各線材を酸溶解素して硬質介在物の組成、個数、サイズを調査する一方、実験例1と同様にして、ばね用鋼については回転曲げ疲労試験、スチールコードについては伸線試験による評価試験を行った。

[0070] 〔鋼線材中の介在物〕

長さ80mmの線材(直径5.5mm)のL断面を研磨し、介在物の厚み、長さ、個数および介在物組成を求めた。

[0071] 〔介在物組成分析〕

介在物のLi₂O濃度は従来のEPMAでは測定できないため、SIMS(2次イオン質量分析法)によって下記の手順で測定した。

(1) 1次標準試料

1) Li₂Oを除く介在物組成をカバーする範囲の合成酸化物と、これにLi₂Oを加えた合成酸化物を多数作し、これらのLi₂O濃度を化学分析によって定量分析し、標準試料を作成する。

2) 作製した各合成酸化物のSiに対するLiの相対2次イオン強度を測定する。

3) Siに対するLiの相対2次イオン強度と、上記1)で化学分析したLi₂O濃度の検量線を引く。

(2) 2次標準試料(測定環境補正用)

1) 測定時の環境補正用として、別途Siウェハー上にLiをイオン注入した標準試料を作成し、Siに対するLiの相対2次イオン強度を測定し、上記(1)-2)を実施する際に補正する。

(3) 実際の測定

1) まず、鋼中介在物のCaO, MgO, Al₂O₃, MnO, SiO₂, NaO, K₂Oなどの各濃度をDEX、EPMAなどによって分析する。

2) 鋼中介在物のSiに対するLiの相対2次イオン強度を測定し、上記(1)-3)で求めた検量線のうち、上記(3)-1)の分析結果に最も近い検量線を選択し、これによりLi₂O濃度を求める。

[0072] その結果を表3、4に示す。なお表3は実験例2によって得られた線材を、スチールコードを模擬して上記伸線加工試験に供した場合の結果であり、表4は実験例2によって得られた線材を、弁ばねを模擬して、上記疲労強度試験に供した場合の結果である。

[0073] [表3]

No.	鋼成分(質量%)							介在物組成(質量%)				Li添加法 添加物	添加時間 (回)	20μm以上の 酸化物介在物 の個数 (個/30g-steel)	伸縮加工性- 断線回数(回)	最大 介在物 サイズ (μm)	
	C	Si	Mn	Al	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O						
A24	0.72	0.21	0.52	0.003	39.8	39.3	2.1	18.1	0.0	0.0	0.7	Li ₂ CO ₃	處理後期	0.20	10	22	
A25	0.82	0.19	0.51	0.004	37.2	39.0	3.7	16.0	0.0	0.0	4.1	Li-70%Si合金	處理後期	0.10	5	19	
A26	0.81	0.21	0.50	0.003	20.8	41.9	2.1	15.6	3.4	4.1	12.1	Li-70%Si合金	處理後期	0.09	2	17	
A27	0.72	0.18	0.49	0.003	29.0	45.0	18.0	3.0	0.0	1.0	3.0	4.0	Li-70%Si合金	處理後期	0.16	6	20
A28	0.72	0.21	0.52	0.004	15.0	47.4	9.2	16.0	2.3	0.0	10.1	12.4	Li-70%Si合金	處理後期	0.13	7	18
A29	0.83	0.19	0.50	0.003	20.1	63.1	1.8	8.0	0.5	2.6	3.9	7.0	Li-70%Si合金	處理後期	0.19	11	22
A30	0.84	0.20	0.48	0.003	26.4	32.0	2.5	34.0	0.0	0.0	5.1	5.1	Li-70%Si合金	處理後期	0.21	9	21
A31	0.70	0.18	0.49	0.003	30.0	58.0	1.8	10.0	0.0	0.0	0.4	0.4	Li ₂ CO ₃	處理前期	0.80	31	32
A32	0.73	0.20	0.51	0.003	25.0	39.0	1.0	14.0	0.0	0.0	21.0	21.0	Li-70%Si合金	處理前期	0.55	28	41
A33	0.73	0.21	0.50	0.004	55.2	25.0	2.2	16.6	1.0	0.0	0.0	1.0	-	-	0.67	35	45
A34	0.74	0.20	0.50	0.003	14.0	61.0	2.5	21.3	0.0	1.2	0.0	1.2	-	-	0.45	40	36
A35	0.81	0.19	0.52	0.003	28.7	31.0	3.4	36.0	0.0	0.0	0.9	0.9	Li ₂ CO ₃	處理前期	0.38	24	31
A36	0.83	0.20	0.49	0.004	11.0	50.7	20.5	16.2	0.6	0.0	1.0	1.6	Li ₂ CO ₃	處理前期	0.54	46	37
A37	0.83	0.20	0.50	0.003	15.0	71.0	3.9	8.1	0.5	0.4	1.1	2.0	Li ₂ CO ₃	處理前期	0.93	58	39
A39	0.83	0.19	0.51	0.004	45.0	18.0	2.6	33.4	0.0	0.4	0.6	1.0	Li ₂ CO ₃	處理前期	0.41	22	32

[0074] [表4]

No.	鋼成分(質量%)						介在物組成(質量%)						Li添加法		添加 時間 (%)	破断 介在物	最大介在物 サイズ (μm)		
	C	Si	Mn	Al	Cr	Ni	V	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	添加物			
B27	0.55	1.45	0.71	0.004	0.70	—	—	35.0	42.7	2.9	18.8	0.0	0.0	0.6	Li ₂ CO ₃	處理後期	18	MgO-SiO ₂	25
B28	0.58	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.10	35.2	40.5	2.7	18.0	0.0	1.0	2.6	Li ₂ CO ₃	處理後期	0	—	—
B29	0.58	1.45	0.70	0.004	0.70	0.25	0.10	25.6	41.5	17.3	10.2	1.2	0.0	4.2	Li ₂ CO ₃	處理後期	0	—	—
B30	0.60	1.46	0.70	0.005	0.70	0.25	0.10	22.4	37.8	2.4	33.8	0.0	0.0	3.6	Li ₂ CO ₃	處理後期	8	Al ₂ O ₃ -rich	16
B31	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	—	0.09	21.2	40.2	2.6	28.6	2.1	1.5	3.9	Li ₂ CO ₃	處理後期	0	—	0
B32	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	—	0.09	36.3	46.0	5.6	4.9	0.0	0.0	7.2	Li-70%Si合金	處理後期	3	CaO-SiO ₂	13
B33	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	18.0	69.8	2.8	7.2	0.0	0.0	2.2	Li ₂ CO ₃	處理後期	18	SiO ₂ -rich	25
B34	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	15.1	45.0	2.2	19.5	0.0	0.0	18.2	Li-70%Si合金	處理後期	5	Al ₂ O ₃ -rich	16
B35	0.55	1.44	0.69	0.003	0.70	—	—	21.5	60.3	2.9	13.2	0.0	0.0	2.1	Li ₂ CO ₃	處理後期	0	MgO-SiO ₂	18
B36	0.58	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.10	20.3	65.2	2.4	10.2	0.0	0.0	1.9	Li ₂ CO ₃	處理後期	3	MgO-SiO ₂	19
B37	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	—	0.08	20.2	63.8	2.9	7.2	0.0	0.0	5.9	Li-70%Si合金	處理後期	0	MgO-SiO ₂	16
B38	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	19.0	82.5	2.6	9.2	0.0	0.0	6.5	Li-70%Si合金	處理後期	0	MgO-SiO ₂	0
B39	0.56	1.45	0.71	0.003	0.71	—	—	19.2	64.8	2.4	13.2	0.0	0.0	0.4	Li ₂ CO ₃	處理後期	35	SiO ₂ -rich	32
B40	0.55	1.46	0.73	0.004	0.70	—	—	20.9	43.1	2.5	12.3	0.0	0.0	21.2	Li-70%Si合金	處理後期	75	耐火物系	48
B41	0.55	1.46	0.68	0.005	0.70	—	—	15.0	45.0	2.3	16.2	2.5	1.2	17.8	Li-70%Si合金	處理後期	89	耐火物系	67
B42	0.58	1.45	0.71	0.003	0.68	0.25	0.1	55.9	32.6	2.1	8.4	0.0	0.0	1.0	Li ₂ CO ₃	處理後期	35	CaO-rich	35
B43	0.58	1.46	0.71	0.004	0.70	0.25	0.1	14.0	62.3	1.8	21.0	0.0	0.0	0.8	Li ₂ CO ₃	處理後期	48	SiO ₂ -rich	43
B44	0.55	1.46	0.71	0.003	0.70	—	—	22.4	39.7	1.7	35.1	0.0	0.0	1.1	Li ₂ CO ₃	處理後期	36	Al ₂ O ₃ -rich	30
B45	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	—	0.09	28.2	30.0	1.5	36.0	0.0	0.0	1.3	Li ₂ CO ₃	處理後期	35	Al ₂ O ₃ -rich	34
B46	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	—	0.09	16.4	53.1	20.1	9.3	0.0	0.0	1.1	Li ₂ CO ₃	處理後期	51	MgO-SiO ₂	32
B47	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.1	16.0	71.8	2.7	8.6	0.0	0.0	0.9	Li ₂ CO ₃	處理後期	66	SiO ₂ -rich	45
B48	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.1	53.5	18.9	2.9	23.7	0.0	0.0	1.0	Li ₂ CO ₃	處理後期	38	CaO-rich	48

[0075] 表3の結果(スチール用鋼線)から明らかなように、Liを溶鋼処理中の後期(表中、「処理後期」)で添加することによって、20 μm 以上の粗大な硬質介在物の個数が少

なく且つ最大介在物サイズも相対的に小さく、伸線加工時の断線回数は少なくなっていることが分かる(A24ー30)。そしてこの表から判断すると、特に20 μ m以上の粗大な硬質介在物の個数が鋼材50g当たり0.3個以下であるものは、明らかに断線回数が減少していることが分かる。

[0076] これに対し、Liを溶鋼処理中の前期で添加したA31ー39のものでは、介在物組成が本発明で規定する範囲を外れ、断線回数が何れも鋼線10トン当たりに換算して20回を超えており、また20 μ m以上の粗大な硬質介在物の個数が減少している。

[0077] 一方、表4はばね用鋼線を対象とする例であり、このうちB27ー38は本発明で規定する要件を満たしているため相対的に破断率が小さく、最大破断介在物サイズも小さい。これに対して、B39ー48のものでは、本発明で規定する要件を外れる比較例であり、相対的に破断率が高く、最大破断介在物サイズも大きい。

[0078] また表4は、ばね用鋼線を対象とする例であり、符号22ー35は本発明の規定要件を満たしているため相対的に破断率が小さく、最大破断介在物サイズも小さい。これらに対し符号36ー45は、本発明で定める何れかの規定要件を外れる比較例であり、相対的に破断率が高く、最大破断介在物サイズも大きい。

産業上の利用可能性

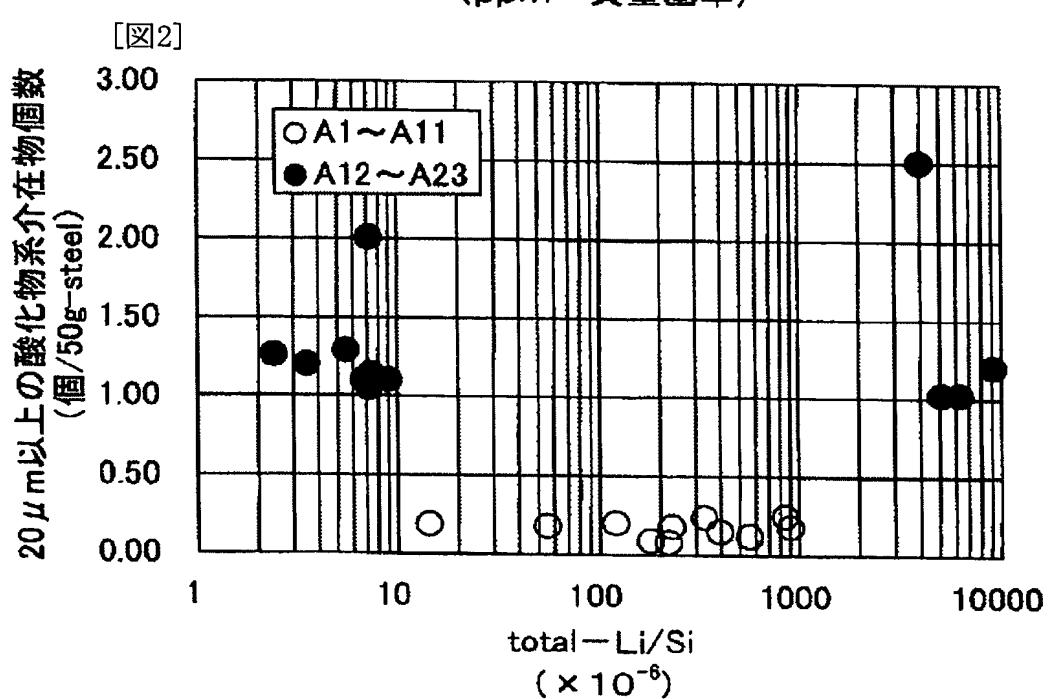
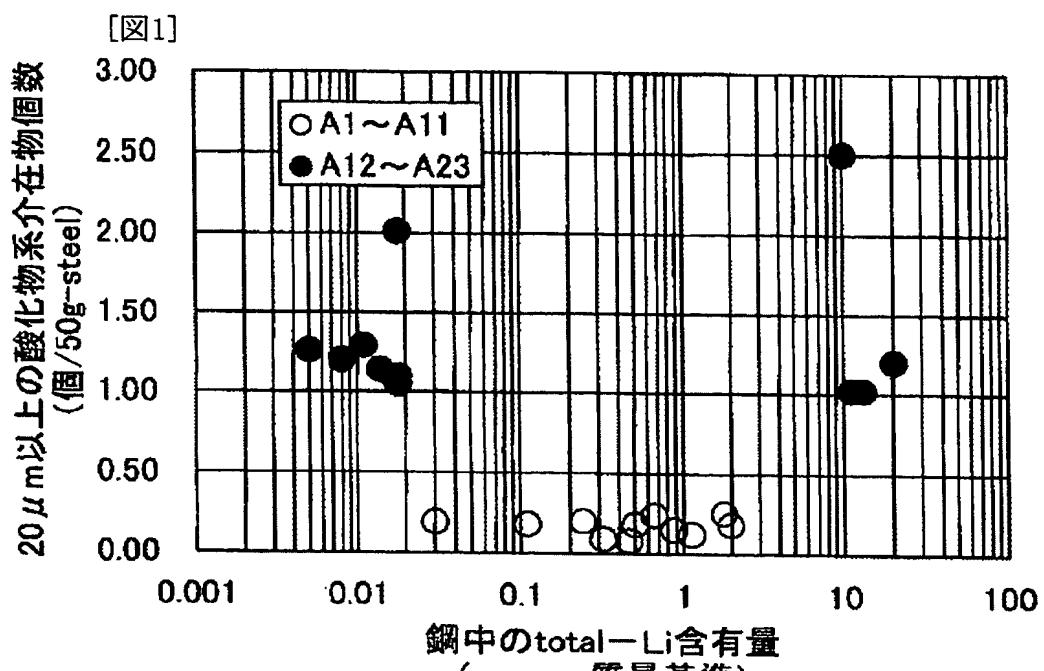
[0079] 本発明の製造方法によれば、冷間加工性や疲労特性に優れている高清浄度鋼が得られるので、高張力鋼線、極細鋼線、高強度ばね(特に弁ばね)などに有利に利用できる。

請求の範囲

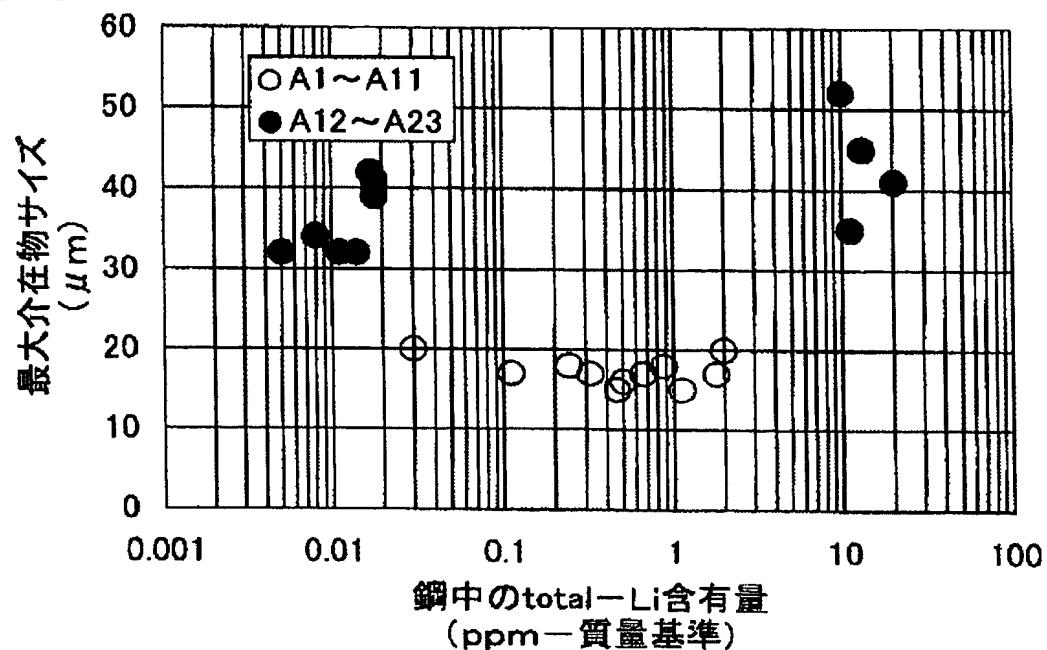
- [1] 高清淨度鋼を製造するに当たり、Li含有物として、Li含有量が20～40% (質量%、以下同じ) のLi-Si合金および／またはLi₂CO₃を溶鋼に添加することを特徴とする疲労強度または冷間加工性に優れた高清淨度鋼の製造方法。
- [2] Ca, Mg, NaおよびKよりなる群から選ばれる1種以上の元素を含有する物質をさらに溶鋼に添加するものである請求項1に記載の高清淨度鋼の製造方法。
- [3] 前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が終了した段階で溶鋼中に添加することにより、鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm (質量基準) であり、且つ長径20 μ m以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下になるように制御するものである請求項1または2に記載の高清淨度鋼の製造方法。
- [4] 前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に添加することにより、鋼中に存在する酸化物系介在物がCaO:15～55%、SiO₂:20～70%、Al₂O₃:35%以下、MgO:20%以下、Li₂O:0.5～20%を含有するように制御するものである請求項1または2に記載の高清淨度鋼の製造方法。
- [5] 前記Li含有物を、取鍋、連続鋳造用タンディッシュおよび連続鋳造用鋳型の1箇所以上で添加するものである請求項1～4のいずれかに記載の高清淨度鋼の製造方法。
- [6] 前記Li含有物を、鉄製ワイヤー内に充填し、溶鋼を攪拌しながら溶鋼中に添加する請求項1～5のいずれかに記載の高清淨度鋼の製造方法。
- [7] 前記Li含有物を、不活性ガスをキャリアーガスとして溶鋼中に吹き込むものである請求項1～5のいずれかに記載の高清淨度鋼の製造方法。
- [8] total-Liを0.020ppm～20ppm (質量基準) の範囲で含有しており、長径20 μ m以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.00個以下になっていることを特徴とする疲労強度又は冷間加工性に優れた高清淨度鋼。
- [9] total-LiとSiを、total-Li/Si (質量比) = 1 × 10⁻⁶～1000 × 10⁻⁶となる範囲で含有する請求項8に記載の高清淨度鋼。
- [10] 鋼中に存在する酸化物系介在物が、CaO:15～55% (質量%を意味する、以下同じ) 、SiO₂:20～70%、Al₂O₃:35%以下、MgO:20%以下、Li₂O:0.5～20%を

含有することを特徴とする疲労強度および冷間加工性に優れた高清淨度鋼。

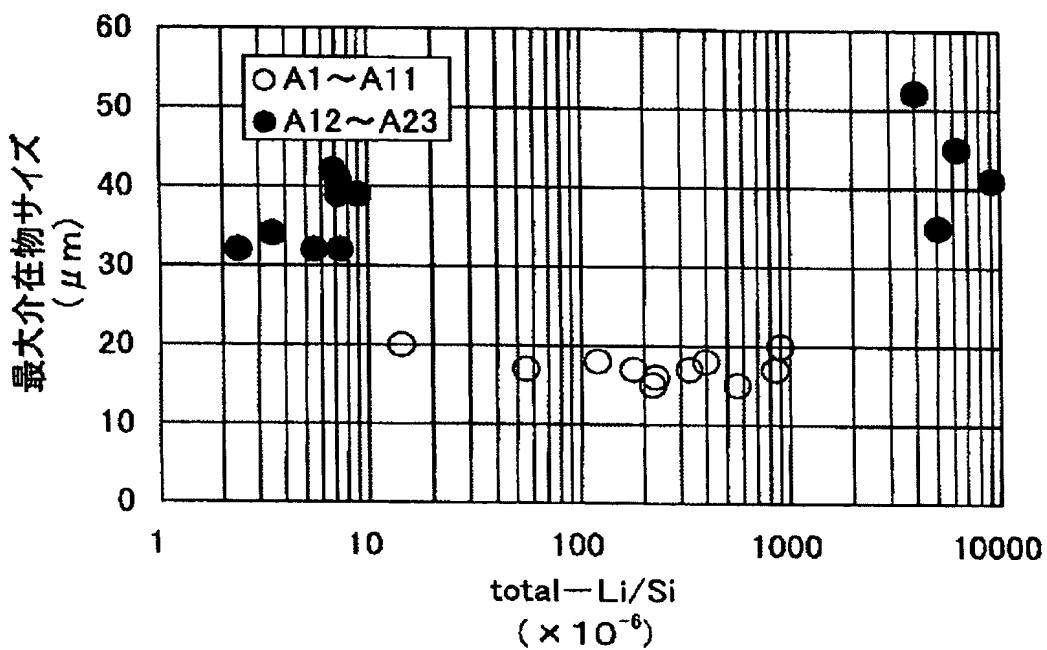
- [11] 前記酸化物系介在物は $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (質量比) が0.01～0.5となるものである請求項10に記載の高清淨度鋼。
- [12] 前記酸化物系介在物中の SiO_2 含量が30%以上45%未満である請求項10又は11に記載の高清淨度鋼。
- [13] 前記酸化物系介在物中に、 Na_2O 及び／または K_2O が含まれており、且つ、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の合計量が0.5～20%である請求項10～12のいずれかに記載の高清淨度鋼。
- [14] 前記鋼が、C:1.2%以下、Si:0.1～4%、Mn:0.1～2.0%、Al:0.01%以下を満たすものである請求項8～13のいずれかに記載の高清淨度鋼。
- [15] 前記鋼が、
 - :0.005%以下、
total-Mg:0.1～15ppm (質量基準)、及び
total-Ca:0.1～40ppm (質量基準)
となっている請求項14に記載の高清淨度鋼。
- [16] 他の元素として、Cr, Ni, V, Nb, Mo, W, Cu, Tiよりなる群から選択される1種以上の元素を含むものである請求項14又は15に記載の高清淨度鋼。
- [17] 残部がFe及び不可避不純物である請求項14～16のいずれかに記載の高清淨度鋼。



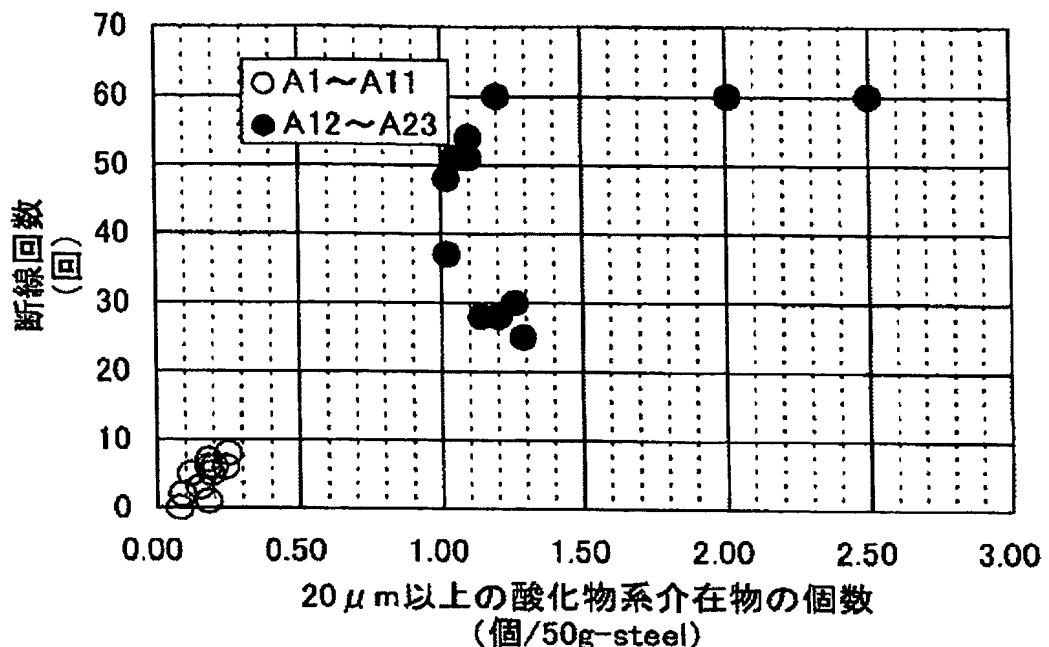
[図3]



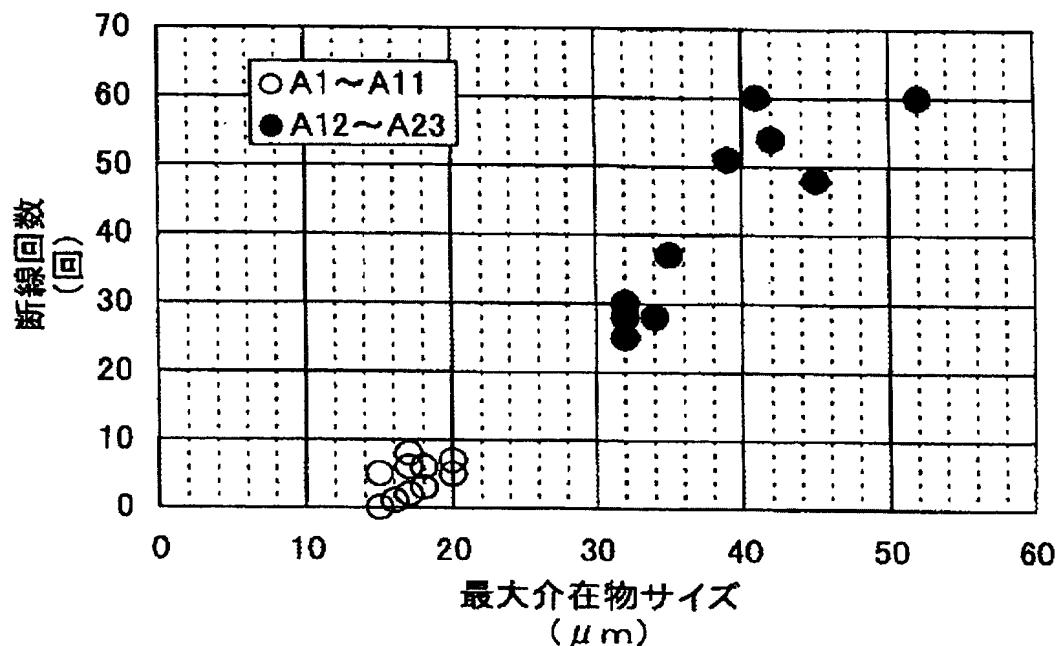
[図4]



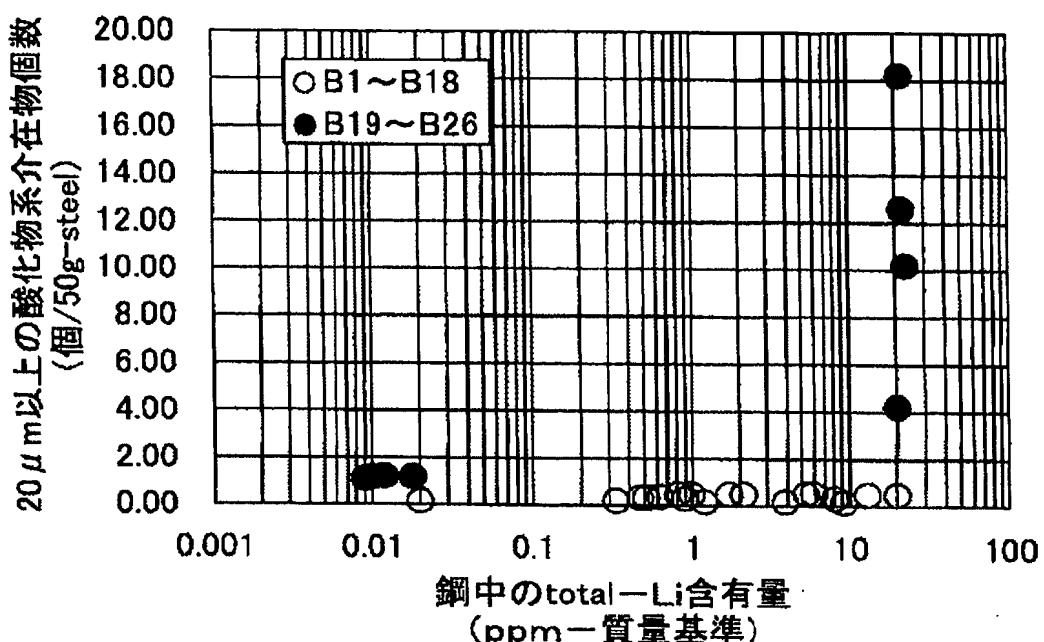
[図5]



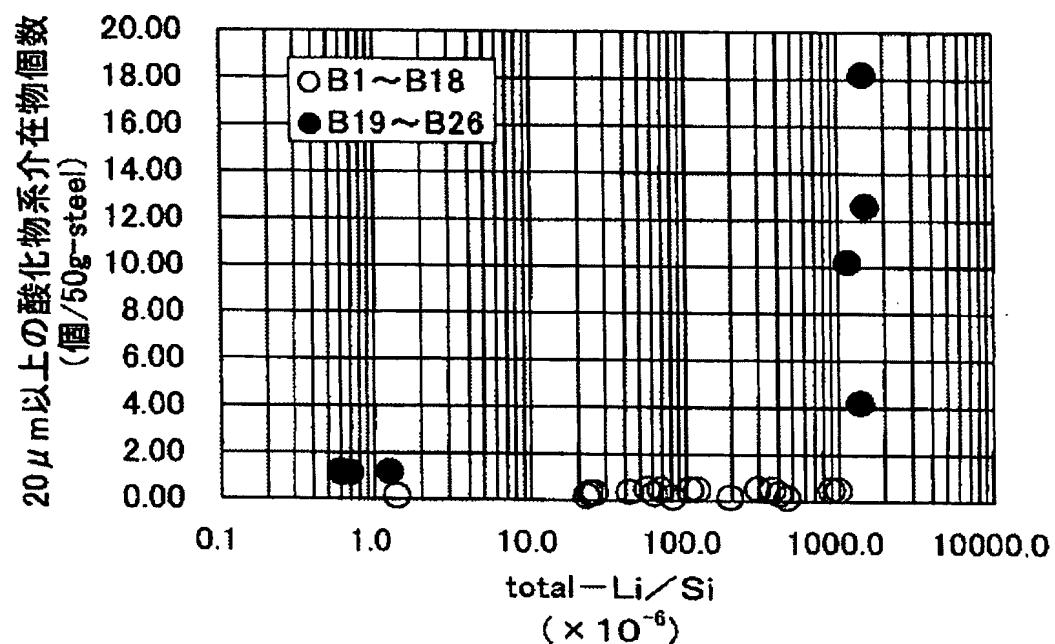
[図6]



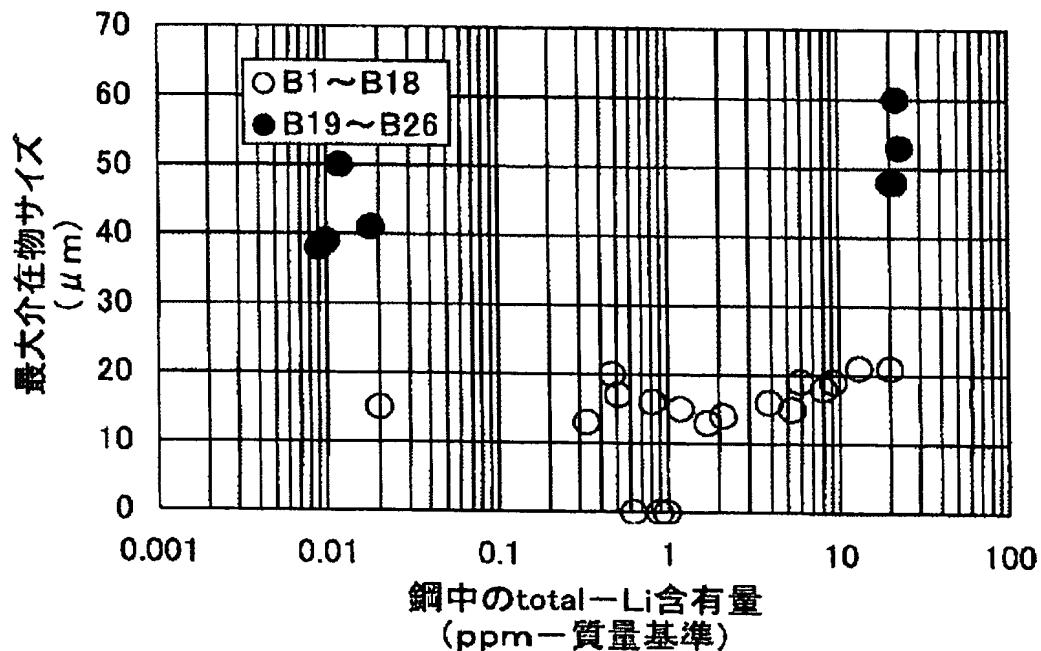
[ 7]



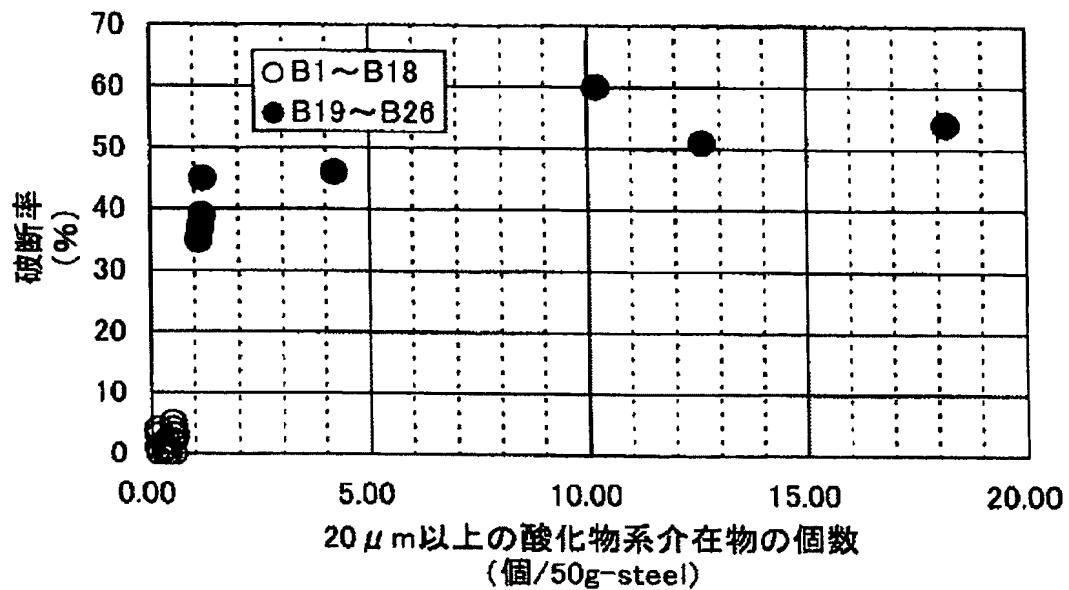
[※8]



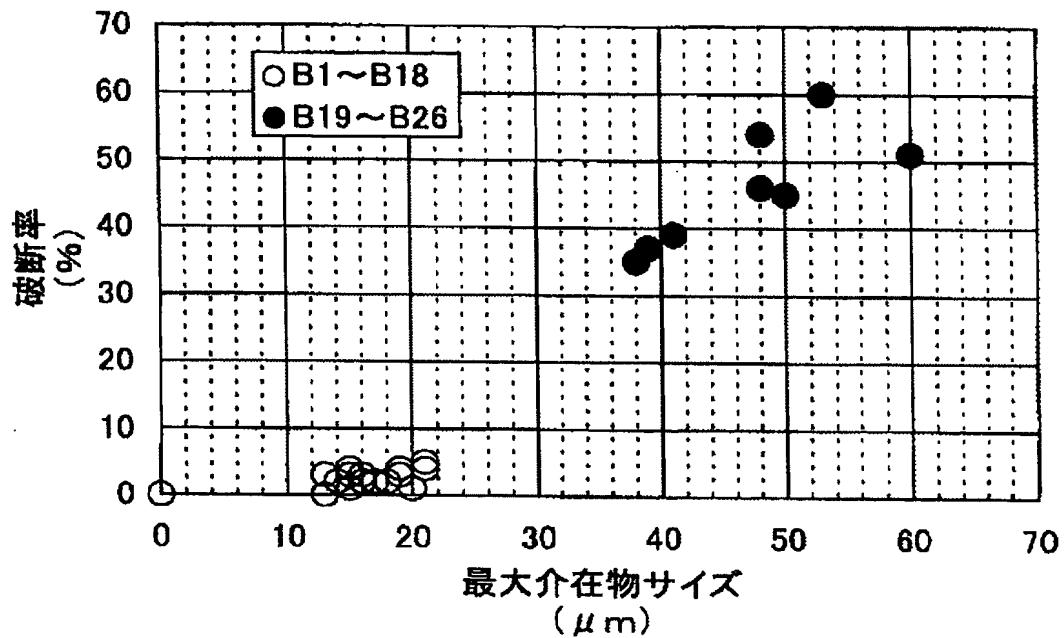
[図9]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C21C7/04, C21C7/076, C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C21C7/00-7/10, C22C38/00-38/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-21412 B2 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 23 July, 1975 (23.07.75), (Family: none)	1-17
A	JP 2001-26812 A (Nippon Steel Corp.), 30 January, 2001 (30.01.01), (Family: none)	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2005 (15.03.05)Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1' C21C7/04, C21C7/076,
 C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C21C7/00-7/10, C22C38/00-38/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 50-21412 B2 (住友金属工業株式会社) 1975. 07. 23 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2001-26812 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 01. 30 (ファミリーなし)	1-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4K 9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.